

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090238 A1(51) 国際特許分類: C01G 55/00, B01D
53/94, B01J 23/656, 23/89, F01N 3/10 // C01F 17/00,
C01G 45/00, 49/00, 51/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005599

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 18 日 (18.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-081935 2004 年 3 月 22 日 (22.03.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイ
ハツ工業株式会社 (DAIHATSU MOTOR CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5638651 大阪府池田市ダイハツ町 1 番 1 号
Osaka (JP). 北興化学工業株式会社 (HOKKO CHEM-
ICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1038341 東
京都中央区日本橋本石町四丁目 4 番 2 0 号 Tokyo
(JP). 株式会社キャタラー (CATALER CORPORA-
TION) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県小笠郡大東町千浜
7 8 0 0 番地 Shizuoka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 裕久
(TANAKA, Hirohisa) [JP/JP]; 〒5202593 滋賀県蒲生
郡竜王町大字山之上 3 0 0 0 番地 ダイハツ工業
株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 丹
功 (TAN, Isao) [JP/JP]; 〒5202593 滋賀県蒲生郡竜王
町大字山之上 3 0 0 0 番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 上西 真里
(UENISHI, Mari) [JP/JP]; 〒5202593 滋賀県蒲生郡竜
王町大字山之上 3 0 0 0 番地 ダイハツ工業株式会
社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 梶田 伸彦
(KAJITA, Nobuhiko) [JP/JP]; 〒5202593 滋賀県蒲生
郡竜王町大字山之上 3 0 0 0 番地 ダイハツ工業株
式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 谷口
昌司 (TANIGUCHI, Masashi) [JP/JP]; 〒5202593 滋賀
県蒲生郡竜王町大字山之上 3 0 0 0 番地 ダイハツ
工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP).
金子 公良 (KANEKO, Kimiyoshi) [JP/JP]; 〒2430023
神奈川県厚木市戸田 2 1 6 5 番地 北興化学工業
株式会社 化成品研究所内 Kanagawa (JP). 御立 千秋
(MITACHI, Sensyu) [JP/JP]; 〒2430023 神奈川県厚
木市戸田 2 1 6 5 番地 北興化学工業株式会社 化
成品研究所内 Kanagawa (JP). 木村 希夫 (KIMURA,
Mareo) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県小笠郡大東町千浜
7 8 0 0 番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP).
成田 慶一 (NARITA, Keiichi) [JP/JP]; 〒4371492 静岡
県小笠郡大東町千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャタ
ラー内 Shizuoka (JP). 佐藤 伸 (SATO, Noboru) [JP/JP];
〒4371492 静岡県小笠郡大東町千浜 7 8 0 0 番地 株
式会社キャタラー内 Shizuoka (JP).(74) 代理人: 岡本 寛之 (OKAMOTO, Hiroyuki); 〒5410054
大阪府大阪市中央区南本町2丁目6番12号 サンマリ
オンNBFタワー21階 あい特許事務所内 Osaka (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: PEROVSKITE-TYPE COMPOSITE OXIDE, CATALYST COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING PER-
OVSKITE-TYPE COMPOSITE OXIDE

(54) 発明の名称: ペロブスカイト型複合酸化物、触媒組成物およびペロブスカイト型複合酸化物の製造方法

(57) Abstract: A perovskite-type composite oxide which is represented by the following general formula (1): $A_xB_{(1-y)}Pd_yO_{3+\delta}$ (1)
[wherein A represents at least one element selected from among rare earth elements and alkaline earth metals, B represents at least
one element selected from among transition elements (exclusive of rare earth elements and Pd), Al and Si, x represents an atomic
ratio which is $1 < x$, y represents an atomic ratio which is $0 < y \leq 0.5$, and δ represents a value corresponding to excessive oxygen];
a method for producing the above perovskite-type composite oxide which comprises treating raw materials based on the atomic
ratios described in the above general formula; and a catalyst composition comprising the above perovskite-type composite oxide.
The perovskite-type composite oxide has a high ratio of Pd being incorporated into the solid solution thereof, and also exhibits stable
quality.(57) 要約: Pd の固溶率が高く、安定した品質を有するペロブスカイト型複合酸化物、および、そのペロブスカイ
ト型複合酸化物の製造方法、さらには、そのペロブスカイト型複合酸化物を含む触媒組成物を提供するために、下
記一般式 (1) で示されるペロブスカイト型複合酸化物の各原子割合に基づいて、原料を処方し、ペロブスカイ
ト型複合酸化物を製造する。 $A_xB_{(1-y)}Pd_yO_{3+\delta}$ (1) (式中、A は、希土類元素およびアルカリ土類金属
から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、B は、遷移元素 (希土類元素および Pd を除く。)、Al および Si
から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、x は、 $1 < x$ の原子割合を示し、y は、 $0 < y \leq 0.5$ の原子割合を
示し、 δ は、酸素過剰分を示す。)

WO 2005/090238 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ペロブスカイト型複合酸化物、触媒組成物およびペロブスカイト型複合酸化物の製造方法

技術分野

- 5 本発明は、ペロブスカイト型複合酸化物、触媒組成物およびペロブスカイト型複合酸化物の製造方法、詳しくは、ペロブスカイト型複合酸化物およびそのペロブスカイト型複合酸化物を含有する触媒組成物、さらには、そのペロブスカイト型複合酸化物の製造方法に関する。

10 背景技術

ペロブスカイト型複合酸化物は、一般式 ABO_3 の結晶構造を有する複合酸化物であって、各種の産業分野で、セラミック材料として、広く用いられている。

- とりわけ、一般式 ABO_3 の結晶構造において、Bサイトにパラジウム(Pd)が配位する、一般式 $AB_{(1-y)}Pd_yO_3$ (yは、Pdの原子割合を示す。以下同様。)のペロブスカイト型複合酸化物は、内燃機関の排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)および窒素酸化物(NO_x)を同時に浄化できる排ガス浄化用触媒(三元触媒)として、高い触媒活性を示すことが知られている。

- そして、このような排ガス浄化用触媒として、例えば、 $La_{1.00}Fe_{0.57}Co_{0.38}Pd_{0.05}O_3$ のペロブスカイト型複合酸化物が、排ガスの酸化還元の変動に対応して、ペロブスカイト型の結晶構造に対して、Pdを可逆的に出入りさせて、このような自己再生により、粒成長を抑制して、長期にわたって高い触媒活性を保持することが、報告されている(Y. Nishihata et al., Nature, Vol. 418, No. 6894, pp. 164-167, 11 July 2002 (西畑他、「ネイチャー」誌、418巻、6894号、164-167頁、2002年7月11日)参照)。

- 25 しかるに、このような、一般式 $AB_{(1-y)}Pd_yO_3$ のペロブスカイト型複合酸化物において、Pdを自己再生させるには、ペロブスカイト型の結晶構造に対して、Pdを高い固溶率で固溶させておく必要がある。

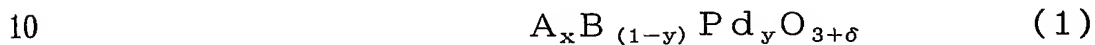
その一方で、一般式 $AB_{(1-y)}Pd_yO_3$ のペロブスカイト型複合酸化物は、その製造時において、全く同量の割合で原料を処方しても、時折、Pdの固溶率が低下するなど、品

質が不安定となる場合があり、Pdの固溶率の高いものを、安定して製造することが、切実に望まれている。

発明の開示

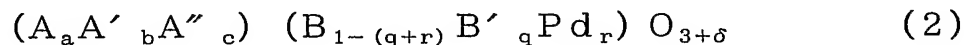
- 5 本発明の目的は、Pdの固溶率が高く、安定した品質を有するペロブスカイト型複合酸化物、および、そのペロブスカイト型複合酸化物の製造方法、さらには、そのペロブスカイト型複合酸化物を含む触媒組成物を提供することにある。

本発明のペロブスカイト型複合酸化物は、下記一般式（1）で示されることを特徴としている。



（式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、遷移元素（希土類元素およびPdを除く。）、AlおよびSiから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xは、 $1 < x$ の原子割合を示し、yは、 $0 < y \leq 0.5$ の原子割合を示し、 δ は、酸素過剰分を示す。）

- 15 また、本発明のペロブスカイト型複合酸化物は、下記一般式（2）で示されることを特徴としている。

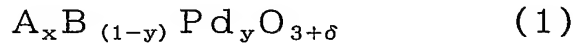


- （式中、Aは、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'は、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素（La、Nd、Y、Ce、Pr、Tbを除く。）を示し、A''は、Ce、Pr、Tbから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、Mn、Fe、Co、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、B'は、遷移元素（希土類元素、Mn、Fe、Co、Al、Pdを除く。）およびSiから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。また、aは、 $0.5 < a \leq 1.3$ の数値範囲の原子割合を示し、bは、 $0 \leq b < 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、 $a + b$ は、 $1 < a + b \leq 1.3$ の数値範囲の原子割合を示し、cは、 $0 \leq c \leq 0.2$ の数値範囲の原子割合を示し、qは、 $0 \leq q < 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、rは、 $0 < r \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、 δ は、酸素過剰分を示す。）
- 25

また、前記一般式（2）において、b、c、qの少なくともいずれかが、0であることが好適である。

また、本発明は、上記したペロブスカイト型複合酸化物を含んでいる触媒組成物を含んでいる。また、この触媒組成物は、排ガス浄化用触媒として好適に用いられる。また、この触媒組成物は、有機合成のカップリング反応触媒として好適に用いられる。

また、本発明は、下記一般式（１）で示されるペロブスカイト型複合酸化物の各原子割合に基づいて、原料を処方するペロブスカイト型複合酸化物の製造方法をも含んでいる。



（式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも１種の元素を示し、Bは、遷移元素（希土類元素およびPdを除く。）、AlおよびSiから選ばれる少なくとも１種の元素を示し、xは、 $1 < x$ の原子割合を示し、yは、 $0 < y \leq 0.5$ の原子割合を示し、 δ は、酸素過剰分を示す。）

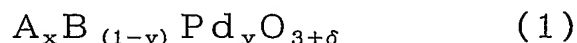
本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法では、Aサイトに配位される元素の原子割合が１を超えるように、原料を処方するので、Pdを高い固溶率で安定して固溶させることができる。そのため、Pdの固溶率の高いものを、安定して製造することができる。また、本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法では、たとえ、Aサイトの構成元素を含む原料を、製造途中でロスしても、Aサイトに配位される元素の原子割合が１を超えるように、原料が処方されるので、Aサイトの原子割合がBサイトの原子割合に対して小さくなることを、抑制することができる。そのため、Pdの固溶率の高いものを、安定して製造することができる。

そして、本発明のペロブスカイト型複合酸化物は、Pdの固溶率が高く、しかも、安定した品質で提供することができる。

また、本発明の触媒組成物は、安定した品質のペロブスカイト型複合酸化物を含んでいるので、Pdの自己再生を安定して確保することができ、長期にわたって、優れた触媒活性を維持することができる。

25 発明を実施するための最良の形態

本発明のペロブスカイト型複合酸化物は、下記一般式（１）で示される。



（式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも１種の元素を示し、Bは、遷移元素（希土類元素およびPdを除く。）、AlおよびSiから選ばれる

少なくとも1種の元素を示し、 x は、 $1 < x$ の原子割合を示し、 y は、 $0 < y \leq 0.5$ の原子割合を示し、 δ は、酸素過剰分を示す。)

一般式(1)において、本発明のペロブスカイト型複合酸化物では、Aの構成元素が、Aサイトに配位され、Bの構成元素およびPdが、Bサイトに配位される。

- 5 一般式(1)において、Aで示される希土類元素としては、例えば、Sc(スカンジウム)、Y(イットリウム)、La(ランタン)、Ce(セリウム)、Pr(プラセオジウム)、Nd(ネオジウム)、Pm(プロメチウム)、Sm(サマリウム)、Eu(ユーロピウム)、Gd(ガドリニウム)、Tb(テルビウム)、Dy(ジスプロシウム)、Ho(ホルミウム)、Er(エルビウム)、Tm(ツリウム)、Yb(イッテルビウム)、Lu(ルテチウム)が挙げられる。好ましくは、Y、La、Nd、Ce、Pr、Tb、さらに好ましくは、Y、La、Ndが挙げられる。

これら希土類元素は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

- 15 また、一般式(1)において、Aで示されるアルカリ土類金属としては、例えば、Be(ベリリウム)、Mg(マグネシウム)、Ca(カルシウム)、Sr(ストロンチウム)、Ba(バリウム)、Ra(ラジウム)などが挙げられる。

これらアルカリ土類金属は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

一般式(1)において、Aは、希土類元素に対して、アルカリ土類金属を、0.5以下の原子割合で用いることが好ましい。

- 20 また、本発明のペロブスカイト型複合酸化物において、Aサイトに配位される元素は、好ましくは、希土類元素から選択される。また、Aサイトに配位される元素(希土類元素および/またはアルカリ土類金属)の原子割合 x は、 $1 < x$ 、すなわち、1.00を超える。 x が、1.00以下である場合には、Pdを、高い固溶率で安定して固溶させることが困難である。なお、 x は、好ましくは、 $1.00 < x \leq 1.50$ 、さらに好ましくは、 $1.00 < x \leq 1.30$ である。

- 25 また、一般式(1)において、Bで示される希土類元素およびPdを除く遷移元素としては、例えば、周期律表(IUPAC、1990年)において、原子番号22(Ti)～原子番号30(Zn)、原子番号40(Zr)～原子番号48(Cd)、および、原子番号72(Hf)～原子番号80(Hg)の各元素(Pdを除く)が挙げられる。

また、本発明のペロブスカイト型複合酸化物において、Bサイトに配位される元素は、

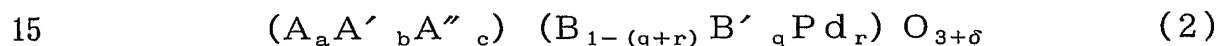
Pdを必須元素として、好ましくは、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Cu（銅）、Zn（亜鉛）およびAl（アルミニウム）から選択され、さらに好ましくは、Mn、Fe、Co、Alから選択される。

また、Bサイトに配位されるPdの原子割合yは、 $0 < y \leq 0.5$ 、すなわち、0.5以下の割合で含まれている。Pdの原子割合が0.5を超えると、Pdが固溶しにくくなる場合があり、また、コストの上昇が不可避となる。

そのため、Bサイトでは、Pd以外の元素（遷移元素（希土類元素およびPdを除く。）、AlおよびSiから選択される元素）は、 $1 - y$ の数値範囲の原子割合、すなわち、Bサイトにおいて、Pdの残余（ $1 - y$ ）の原子割合で含まれている。

10 なお、 δ は、酸素過剰分を示し、より具体的には、ペロブスカイト型複合酸化物の理論構成比、 $A : B : O = 1 : 1 : 3$ に対して、Aサイトの構成元素を過剰にしたことにより生じる、酸素原子の過剰原子割合を示している。

そして、本発明のペロブスカイト型複合酸化物は、上記のことから、より好適には、下記一般式（2）で示される。



（式中、Aは、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'は、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素（La、Nd、Y、Ce、Pr、Tbを除く。）を示し、A''は、Ce、Pr、Tbから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、Mn、Fe、Co、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、B'は、遷移元素（希土類元素、Mn、Fe、Co、Al、Pdを除く。）およびSiから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。また、aは、 $0.5 < a \leq 1.3$ の数値範囲の原子割合を示し、bは、 $0 \leq b < 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、 $a + b$ は、 $1 < a + b \leq 1.3$ の数値範囲の原子割合を示し、cは、 $0 \leq c \leq 0.2$ の数値範囲の原子割合を示し、qは、 $0 \leq q < 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、rは、 $0 < r \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、 δ は、酸素過剰分を示す。）

25 一般式（2）においては、 $(A_a A'_b A''_c)$ がAサイトに配位され、 $(B_{1-(q+r)} B'_q P d_r)$ がBサイトに配位される。

なお、希土類元素、アルカリ土類金属および遷移元素は、それぞれ上記と同様の元素が例示される。

また、一般式(2)で示されるペロブスカイト型複合酸化物では、 $(A_a A'_b A''_c)$ において、Aの原子割合aが $0.5 < a \leq 1.3$ の数値範囲であり、A'の原子割合bが $0 \leq b < 0.5$ の数値範囲であり、A''の原子割合cが $0 \leq c \leq 0.2$ であり、 $a + b$ が、 $1 < a + b \leq 1.3$ の数値範囲である。そのため、 $(A_a A'_b A''_c)$ としての原子割合zが、必ず 1.00 を超え、 $1 < z \leq 1.5$ の数値範囲となる。

$(A_a A'_b A''_c)$ の原子割合が、 1.00 以下である場合には、上記したように、Pdを、高い固溶率で安定して固溶させることができない。また、 $a + b$ の数値範囲が、 1.3 を超えると、ペロブスカイト型複合酸化物以外の副生成物を生じる場合がある。

なお、zは、好ましくは、 $1.00 < z \leq 1.50$ 、さらに好ましくは、 $1.00 < z \leq 1.30$ である。

また、一般式(2)で示されるペロブスカイト型複合酸化物では、 $(B_{1-(q+r)} B'_q Pd_r)$ において、Pdの原子割合rが $0 < r \leq 0.5$ の数値範囲であり、B'の原子割合qが $0 \leq q < 0.5$ の数値範囲である。そのため、Bは、PdおよびB'の残余($1 - (q + r)$)の原子割合で含まれている。

15 なお、 δ は、上記と同意義を示す。

また、一般式(2)においては、b、c、qの少なくともいずれかが、0であることが好ましく、b、c、qのすべてが、0であることがより好ましい。

そして、このようなペロブスカイト型複合酸化物は、特に制限されることなく、複合酸化物を調製するための適宜の方法、例えば、共沈法、クエン酸錯体法、アルコキシド法などによって、製造することができる。

共沈法では、例えば、上記した各元素の塩(原料)を上記した化学量論比で含む混合塩水溶液を調製し、この混合塩水溶液に中和剤を加えて共沈させた後、得られた共沈物を乾燥後、熱処理する。

各元素の塩としては、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、りん酸塩などの無機塩、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩などの有機酸塩などが挙げられる。また、混合塩水溶液は、例えば、各元素の塩を、上記の化学量論比となるような割合で水に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。

その後、この混合塩水溶液に、中和剤を加えて共沈させる。中和剤としては、例えば、アンモニア、例えば、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミン類などの有機塩基、例え

ば、カセイソーダ、カセイカリ、炭酸カリ、炭酸アンモンなどの無機塩基が挙げられる。
 なお、中和剤は、その中和剤を加えた後の溶液のpHが、6～10程度となるように加える。

そして、得られた共沈物を、必要により水洗し、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約600～950℃で熱処理することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。

また、クエン酸錯体法では、例えば、クエン酸と上記した各元素の塩（原料）とを、上記した各元素の塩が上記した化学量論比となるように含まれるクエン酸混合塩水溶液を調製し、このクエン酸混合塩水溶液を乾固させて、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させた後、得られたクエン酸錯体を仮焼成後、熱処理する。

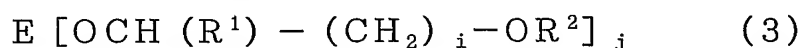
各元素の塩としては、上記と同様の塩が挙げられ、また、クエン酸混合塩水溶液は、例えば、上記と同様に混合塩水溶液を調製して、その混合塩水溶液に、クエン酸の水溶液を加えることにより、調製することができる。

その後、このクエン酸混合塩水溶液を乾固させて、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させる。乾固は、形成されるクエン酸錯体が分解しない温度、例えば、室温～150℃程度で、速やかに水分を除去する。これによって、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させることができる。

そして、形成されたクエン酸錯体を仮焼成後、熱処理する。仮焼成は、例えば、真空または不活性雰囲気下において250℃以上で加熱すればよい。その後、例えば、約300～1000℃、好ましくは、約600～950℃で熱処理することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。

また、アルコキシド法では、例えば、Pdを含む貴金属を除く上記した各元素のアルコキシド（原料）を、上記した化学量論比で含む混合アルコキシド溶液を調製し、この混合アルコキシド溶液に、Pdを含む貴金属の塩（原料）を含む水溶液を加えて加水分解により沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理する。

各元素のアルコキシドとしては、例えば、各元素と、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシなどのアルコキシとから形成されるアルコラートや、下記一般式（3）で示される各元素のアルコキシアルコラートなどが挙げられる。



(式中、Eは、各元素を示し、R¹は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、R²は、炭素数1～4のアルキル基を示し、iは、1～3の整数、jは、2～3の整数を示す。)

5 アルコキシアロケートは、より具体的には、例えば、メトキシエチレート、メトキシプロピレート、メトキシブチレート、エトキシエチレート、エトキシプロピレート、プロポキシエチレート、ブトキシエチレートなどが挙げられる。

そして、混合アルコキシド溶液は、例えば、各元素のアルコキシドを、上記した化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。

10 有機溶媒としては、各元素のアルコキシドを溶解できれば、特に制限されないが、例えば、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類などが用いられる。好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が挙げられる。

その後、この混合アルコキシド溶液に、上記の化学量論比でPdを含む貴金属の塩を含む水溶液を加えて沈殿させる。Pdを含む貴金属の塩を含む水溶液としては、例えば、硝酸塩水溶液、塩化物水溶液、ヘキサアンミン塩化物水溶液、ジニトロジアンミン硝酸水溶液、ヘキサクロロ酸水和物、シアン化カリウム塩などが挙げられる。

そして、得られた沈殿物を、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約500～850℃で熱処理することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。

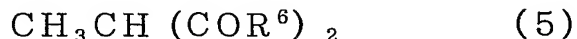
20 また、このようなアルコキシド法においては、例えば、上記した混合アルコキシド溶液に、Pdを含む貴金属の有機金属塩（原料）を含む溶液を混合して、均一混合溶液を調製し、これに水を加えて沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理することにより調製することもできる。

Pdを含む貴金属の有機金属塩としては、例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩などから形成されるPdを含む貴金属のカルボン酸塩、例えば、下記一般式(4)または下記一般式(5)に示されるジケトン化合物から形成されるPdを含む貴金属のジケトン錯体などの、Pdを含む貴金属の金属キレート錯体などが挙げられる。



(式中、R³は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフルオロアルキル基または

アリール基、 R^4 は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフルオロアルキル基、アリール基または炭素数1～4のアルキルオキシ基、 R^5 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。)



5 (式中、 R^6 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。)

上記一般式(4)および上記一般式(5)中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 の炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチルなどが挙げられる。また、 R^3 および R^4 の炭素数1～4のフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチルなどが挙げられる。また、 R^3 および R^4 のアリール基としては、例えば、フェニルが挙げられる。また、 R^3 の炭素数1～4のアルキルオキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシなどが挙げられる。

ジケトン化合物は、より具体的には、例えば、2,4-ペンタンジオン、2,4-ヘキサジオン、2,2-ジメチル-3,5-ヘキサジオン、1-フェニル-1,3-ブタンジオン、1-トリフルオロメチル-1,3-ブタンジオン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン、ジピバロイルメタン、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、*t*-ブチルアセトアセテートなどが挙げられる。

また、Pdを含む貴金属の有機金属塩を含む溶液は、例えば、Pdを含む貴金属の有機金属塩を、上記した化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。有機溶媒としては、上記した有機溶媒が挙げられる。

その後、このようにして調製されたPdを含む貴金属の有機金属塩を含む溶液を、上記した混合アルコキシド溶液に混合して、均一混合溶液を調製した後、これに水を加えて沈殿させる。そして、得られた沈殿物を、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約400～1000℃、好ましくは、約500～850℃で熱処理することにより、ペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。

また、本発明のペロブスカイト型複合酸化物は、上記した、共沈法、クエン酸錯体法、アルコキシド法によって、Pdを含む貴金属以外の元素から、上記の化学量論比で、まず、ペロブスカイト型複合酸化物を調製し、次いで、得られたペロブスカイト型複合酸化物

に、上記の化学量論比で、Pdを含む貴金属を担持させることにより得ることもできる。

ペロブスカイト型複合酸化物に、Pdを含む貴金属を担持させるには、特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、Pdを含む貴金属を含む塩の溶液を調製し、この含塩溶液をペロブスカイト型複合酸化物に含浸させた後、焼成する。

- 5 含塩溶液としては、上記した例示の塩の溶液を用いてもよく、また実用的には、硝酸塩水溶液、ジニトロジアンミン硝酸溶液、塩化物水溶液などが挙げられる。

より具体的には、例えば、パラジウム塩溶液として、例えば、硝酸パラジウム水溶液、ジニトロジアンミンパラジウム硝酸溶液、4価パラジウムアンミン硝酸溶液などが挙げられる。また、ペロブスカイト型複合酸化物に貴金属を含浸させた後は、例えば、50～200℃で1～48時間乾燥し、さらに、350～1000℃で1～12時間焼成する。

そして、このようにしてペロブスカイト型複合酸化物を製造すれば、Aサイトに配位される元素の原子割合が1を超えるように、原料が処方されるので、得られる本発明のペロブスカイト型複合酸化物では、Aサイトに配位される元素の原子割合が1を超える。

そのため、本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法によれば、Pdを高い固溶率で安定して固溶させることができながら、そのようにPdの固溶率の高いものを、安定して製造することができる。

また、本発明のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法によれば、たとえ、Aサイトの構成元素を含む原料を、製造途中でロスしても、Aサイトに配位される元素の原子割合が1を超えるように、原料が処方されるので、Aサイトの原子割合がBサイトの原子割合に対して小さくなることを、抑制することができる。そのため、Pdの固溶率の高いものを、安定して製造することができる。

そして、得られた本発明のペロブスカイト型複合酸化物は、Pdの固溶率が高く、しかも、安定した品質で提供することができる。

本発明のペロブスカイト型複合酸化物は、特に制限されず、各種の産業分野において用いることができる。特に、本発明のペロブスカイト型複合酸化物は、Pdに高い触媒活性があり、また、Pdが自己再生することから、触媒組成物として用いることが好適である。

本発明のペロブスカイト型複合酸化物を触媒組成物として用いる場合には、その目的および用途などに対応して、適宜、そのまま用いてもよく、また、他の成分とともに用いて

もよい。また、その用途は、特に制限されず、Pdを触媒として使用する分野において、広く用いることができる。例えば、有機合成のカップリング反応触媒、還元反応触媒、水素化触媒、水素化分解触媒、あるいは、内燃機関の排ガス浄化用触媒などが挙げられる。

とりわけ、内燃機関の排ガス浄化用触媒として用いると、Pdの自己再生により、高い触媒活性を、長期にわたって維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することができる。なお、内燃機関の排ガス浄化用触媒としては、例えば、自動車用の排ガス浄化用触媒などが挙げられる。

なお、本発明のペロブスカイト型複合酸化物を排ガス浄化用触媒として用いる場合には、通常、触媒担体上に担持させるなど、公知の方法により、適宜の形態に調製される。

10 触媒担体としては、例えば、コーージェライトなどからなるハニカム状のモノリス担体など、公知の触媒担体が用いられる。

触媒担体上に担持させるには、例えば、まず、本発明のペロブスカイト型複合酸化物に、水を加えてスラリーとした後、触媒担体上にコーティングし、乾燥させ、その後、約300～800℃、好ましくは、約300～600℃で熱処理する。

15 なお、このような排ガス浄化用触媒として調製する場合においては、他の公知の触媒成分（例えば、貴金属が担持されているアルミナや、貴金属が担持されている他の公知の複合酸化物など）を、本発明の複合酸化物と、適宜併用することができる。

実施例

20 以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例および比較例に何ら限定されるものではない。

なお、以下の各実施例および各比較例は、同一の操作を3回繰り返して、同一種類の粉末を3回分調製し、後述する固溶率の測定に供した。また、後述するスズキカップリングによる合成例および排ガス浄化性能評価には、実施例1、2および比較例1、2において
25 調製された3回分の粉末を用いた。

1) ペロブスカイト型複合酸化物の製造例

実施例1

ランタンnブトキシド	36.5 g (0.102モル)
鉄nブトキシド	26.1 g (0.095モル)

を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52 g (0.005 モル) をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

次いで、この丸底フラスコ中に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、LaFePd複合酸化物の前駆体を得た。次いで、この前駆体を、シャーレに移し、60°Cにて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて800°Cで1時間熱処理することによって、黒褐色の粉体を得た。

なお、この粉体を調製する1回目の操作において、この粉体の粉末X線回折を測定した。その結果、 $\text{La}_{1.02}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\delta}$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $14\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPd含有量は、2.15質量%であった。

実施例 2

ランタンエトキシエチレート 42.7 g (0.105 モル)

鉄エトキシエチレート 18.4 g (0.057 モル)

コバルトエトキシエチレート 9.0 g (0.038 モル)

を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52 g (0.005 モル) をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFeCoPdを含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

なお、この粉体を調製する1回目の操作において、この粉体の粉末X線回折を測定した。その結果、 $\text{La}_{1.05}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.50}\text{O}_{3+\delta}$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は、 $11\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPd含有量は、2.10質量%であった。

実施例 3

ランタンメトキシエチレート	32.8 g (0.090 モル)
ネオジウムメトキシエチレート	7.4 g (0.020 モル)
鉄メトキシエチレート	25.3 g (0.090 モル)

- 5 を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート 3.05 g (0.010 モル) をトルエン 100 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaNdFePd を含む均一混合溶液を調製した。

- 10 以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

なお、この粉体を調製する 1 回目の操作において、この粉体の粉末 X 線回折を測定した。その結果、 $\text{La}_{0.90}\text{Nd}_{0.20}\text{Fe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_{3+\delta}$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は、 $29 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中における Pd 含有量は、4.05 質量%であった。

15 実施例 4

硝酸ネオジウム	40.3 g (0.092 モル)
硝酸イットリウム	3.8 g (0.010 モル)
硝酸鉄	38.4 g (0.095 モル)

- 20 硝酸パラジウム水溶液 (Pd 分 4.399 質量%) 12.1 g (Pd 換算で 0.53 g、0.005 モル相当)

を純水 100 mL に溶解して、均一に混合することにより、NdYFePd を含む混合塩水溶液を調製した。そして、クエン酸 50.4 g (0.24 モル) を純水に溶解して、この溶液を、混合塩水溶液に加えて、NdYFePd を含むクエン酸混合塩水溶液を調製した。

- 25 次いで、クエン酸混合塩水溶液をロータリーエバポレータで真空引きしながら、60～80℃の油浴中にて蒸発乾固させ、3 時間程度で溶液が飴状になった時点で、油浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に 250℃にて、1 時間真空乾燥し、クエン酸錯体を得た。

得られたクエン酸錯体を、300℃で 3 時間、大気中で焼成し、乳鉢で解砕した後、再

び、700℃で3時間、大気中で焼成することにより、粉体を得た。

なお、この粉体を調製する1回目の操作において、この粉体の粉末X線回折を測定した。その結果、 $\text{Nd}_{0.92}\text{Y}_{0.10}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\delta}$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $28.1\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPd含有量は、2.15質量%であった。

実施例5

硝酸ランタン 43.3 g (0.100モル)

硝酸ストロンチウム 5.7 g (0.020モル)

硝酸マンガン 23.0 g (0.080モル)

10 硝酸アルミニウム 5.6 g (0.015モル)

硝酸パラジウム水溶液 (Pd分4.399質量%) 12.1 g (Pd換算で0.53 g、0.005モル相当)

をイオン交換水200 mLに溶解して、均一に混合することにより、 LaSrMnAlPd を含む混合塩水溶液を調製した。

15 この溶液に、中和剤として炭酸アンモニウム水溶液を、pHが10になるまで滴下して共沈させ、十分に攪拌後、ろ過水洗した。

得られた共沈物を、120℃で12時間乾燥後、700℃で3時間、大気中で焼成することにより、粉体を得た。

20 なお、この粉体を調製する1回目の操作において、この粉体の粉末X線回折を測定した。その結果、 $\text{La}_{1.00}\text{Sr}_{0.20}\text{Mn}_{0.80}\text{Al}_{0.15}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\delta}$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は、 $16.1\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPd含有量は、2.06質量%であった。

実施例6

ランタンメトキシプロピレート 41.4 g (0.102モル)

25 鉄メトキシプロピレート 25.9 g (0.080モル)

マンガンメトキシプロピレート 2.3 g (0.010モル)

を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート3.05 g (0.010モル)をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに

丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaFeMnPd を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

- 5 。なお、この粉体を調製する 1 回目の操作において、この粉体の粉末 X 線回折を測定した。その結果、 $\text{La}_{1.02}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_{3+\delta}$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は、 $24.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中における Pd 含有量は、4.25 質量%であった。

実施例 7

- | | | |
|----|---------------|-------------------|
| | ランタンエトキシエチレート | 41.4 g (0.102 モル) |
| 10 | セリウムエトキシエチレート | 2.0 g (0.005 モル) |
| | 鉄エトキシエチレート | 18.4 g (0.057 モル) |
| | コバルトエトキシエチレート | 9.0 g (0.038 モル) |
- を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、トルエン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート 1.52 g (0.005 モル) をトルエン 100 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaCeFeCoPd を含む均一混合溶液を調製した。
- 15

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

- 20 。なお、この粉体を調製する 1 回目の操作において、この粉体の粉末 X 線回折を測定した。その結果、 $\text{La}_{1.02}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\delta}$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は、 $25.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中における Pd 含有量は、2.08 質量%であった。

実施例 8

- | | | |
|----|--------|-------------------|
| | 硝酸ランタン | 45.5 g (0.105 モル) |
| 25 | 硝酸コバルト | 22.5 g (0.095 モル) |
- 硝酸パラジウム水溶液 (Pd 分 4.399 質量%) 12.1 g (Pd 換算で 0.53 g、0.005 モル相当)
- をイオン交換水 200 mL に溶解して、均一に混合することにより、 LaCoPd を含む混合塩水溶液を調製した。以下、実施例 5 と同様の操作により、粉体を得た。

なお、この粉体を調製する1回目の操作において、この粉体の粉末X線回折を測定した。その結果、 $\text{La}_{1.05}\text{Co}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\delta}$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は、 $23.4\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPd含有量は、2.09質量%であった。

5 実施例9

ランタンiプロポキシド 30.0 g (0.095モル)

カルシウムiプロポキシド 1.6 g (0.010モル)

アルミニウムiプロポキシド 19.4 g (0.095モル)

を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52 g (0.005モル)をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaCaAlPd を含む均一混合溶液を調製した。

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

15 なお、この粉体を調製する1回目の操作において、この粉体の粉末X線回折を測定した。その結果、 $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.10}\text{Al}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\delta}$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は、 $10.2\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPd含有量は、2.48質量%であった。

実施例10

20 ランタンメトキシプロピレート 44.7 g (0.110モル)

マンガンメトキシプロピレート 22.2 g (0.095モル)

を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。この粉末20 gに、硝酸パラジウム水溶液 (Pd分9.83質量%) 4.27 g (Pd換算で0.42 g)を用いて、Pdを含浸した後、60℃にて24時間通風乾燥し、粉碎後、大気中、電気炉を用いて500℃で1時間熱処理することにより、粉体を得た。

なお、この粉体を調製する1回目の操作において、この粉体の粉末X線回折を測定した。その結果、 $\text{La}_{1.10}\text{Mn}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\delta}$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物か

らなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は、 $25.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPd含有量は、2.06質量%であった。

実施例 11

ランタンnブトキシド 46.6 g (0.130モル)

5 鉄nブトキシド 26.1 g (0.095モル)

を、500 mL容量の丸底フラスコに入れ、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そしてパラジウムアセチルアセトナート1.52 g (0.005モル)をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

以下、表1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

なお、この粉体を調製する1回目の操作において、この粉体の粉末X線回折を測定した。その結果、 $\text{La}_{1.30}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\delta}$ の組成を有するペロブスカイト型構造を主成分として、一部 La_2O_3 を含む複合酸化物であると同定された。また、その比表面積は $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPd含有量は1.81質量%であった。

比較例 1

ランタンエトキシエチレート 40.6 g (0.100モル)

鉄エトキシエチレート 30.7 g (0.095モル)

20 を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、パラジウムアセチルアセトナート1.52 g (0.005モル)をトルエン100 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、LaFePdを含む均一混合溶液を調製した。

25 以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。

なお、この粉体を調製する1回目の操作において、この粉体の粉末X線回折を測定した。その結果、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は、 $23.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPd含有量は、2.17質量%であった。

比較例 2

硝酸ランタン	43.3 g (0.100 モル)
硝酸鉄	23.0 g (0.057 モル)
硝酸コバルト	9.0 g (0.038 モル)

- 5 硝酸パラジウム水溶液 (Pd 分 4.399 質量%) 12.1 g (Pd 換算で 0.53 g、0.005 モル相当)

をイオン交換水 200 mL に溶解して、均一に混合することにより、LaCoPd を含む混合塩水溶液を調製した。以下、実施例 5 と同様の操作により、粉体を得た。

- 10 なお、この粉体を調製する 1 回目の操作において、この粉体の粉末 X 線回折を測定した。その結果、 $\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は、 $11.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中における Pd 含有量は、2.16 質量%であった。

2) 固溶率の測定

- 15 各実施例および各比較例で得られた 3 回分の粉末のそれぞれを、7 重量%塩酸水溶液に溶解し、室温にて 20 時間放置後、各溶液を、 $0.1 \mu\text{m}\phi$ のフィルターにより濾過した。

- 20 濾液に溶解している Pd 量を、ICP (高周波誘導結合プラズマ) 発光分析法により定量分析し、残渣における Pd を、XRD (X 線回折) - SEM (走査型電子顕微鏡) 分析法により定性分析した。これらの結果から、Pd 固溶量を算出した。これらの結果を表 1 に示す。

なお、上記の方法においては、7 重量%塩酸水溶液への各粉末の溶解時において、残渣が生成したが、ペロブスカイト型の結晶構造中に固溶していた Pd は、溶解したため、溶液中の Pd の濃度を測定することにより、ペロブスカイト型の結晶構造中に固溶している Pd の比率を求めることができた。

表 1

	触媒	調製法	Pd 含有量 (質量%)	A サイトの原子 割合の合計	Pd 固有率(%)		
					1回目	2回目	3回目
実施例1	$\text{La}_{1.02}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\sigma}$	アルコキシド	2.15	1.02	93	92	96
実施例2	$\text{La}_{1.05}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\sigma}$	アルコキシド	2.10	1.05	92	90	91
実施例3	$\text{La}_{0.90}\text{Nd}_{0.20}\text{Fe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_{3+\sigma}$	アルコキシド	4.05	1.10	89	92	87
実施例4	$\text{Nd}_{0.92}\text{Y}_{0.10}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\sigma}$	クエン酸	2.15	1.02	85	86	83
実施例5	$\text{La}_{1.00}\text{Sr}_{0.20}\text{Mn}_{0.80}\text{Al}_{0.15}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\sigma}$	共沈	2.06	1.20	84	82	81
実施例6	$\text{La}_{1.02}\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_{3+\sigma}$	アルコキシド	4.25	1.02	92	90	91
実施例7	$\text{La}_{1.02}\text{Ce}_{0.05}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\sigma}$	アルコキシド	2.08	1.07	85	83	84
実施例8	$\text{La}_{1.05}\text{Co}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\sigma}$	共沈	2.09	1.05	84	86	86
実施例9	$\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.10}\text{Al}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\sigma}$	アルコキシド	2.48	1.05	89	91	91
実施例10	$\text{La}_{1.10}\text{Mn}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\sigma}$	アルコキシド/ 後担持	2.06	1.10	84	83	80
実施例11	$\text{La}_{1.30}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\sigma}$	アルコキシド	1.81	1.30	97	96	99
比較例1	$\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	アルコキシド	2.17	1.00	95	67	43
比較例2	$\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	共沈	2.16	1.00	85	37	59

3) 排ガス浄化性能評価

3-1) 排ガス浄化用触媒の作製

5 テストピース：直径30mm、長さ50mm、6ミル、400セルのハニカムに、実施例1、2および比較例1、2のPd含有ペロブスカイト型複合酸化物を、排ガス浄化用触媒1LあたりのPd含有量が3.2gとなるように担持させた。

3-2) 耐久試験

10 V型8気筒排気量4Lのエンジンの片バンクに、上記で得られた実施例1、2および比較例1、2の排ガス浄化用触媒を、それぞれ装着し、触媒床内の最高温度が1000℃となる30秒で1サイクルの耐久パターンを、40時間繰り返した後、空燃比A/F=14.3、900℃で2時間アニーリングした。

耐久パターンは、0～5秒(5秒間)は、フィードバック制御により、理論空燃比(A

／F＝14.6：ストイキオメトリイ状態）で運転して、排ガス浄化用触媒の内部温度が850℃付近となるようにした。5～28秒（23秒間）は、フィードバック制御を解除して、燃料を過剰に噴射しながら運転した。このうち5～7秒（2秒間）は、燃料を過剰に噴射し、燃料リッチ（A／F＝11.2）な混合気をエンジンに供給して、そのままの空燃比（A／F＝11.2）の排ガスを触媒に導入した。7～28秒（21秒間）は、エンジンに燃料を過剰に供給しつつ、排ガス浄化用触媒の上流側から導入管を介して2次空気を吹き込んで、排ガス浄化用触媒の内部で過剰な燃料と2次空気を反応させて触媒床内温度を上昇させた。この間の排ガス浄化用触媒中の排ガスの空燃比は、理論空燃比よりもややリーン状態（A／F＝14.8）となり、触媒床内最高温度は、1000℃に達した。28～30秒（2秒間）は、再びフィードバック制御にて運転しながら、触媒の上流側から2次空気を供給し、排ガス浄化用触媒に入るガスの状態をリーン状態とした。

排ガス浄化用触媒の温度は、ハニカム担体の中心部に挿入した熱電対によって測定した。燃料（ガソリン）には、リン化合物を添加し、排ガス中に含まれるリン元素によって触媒が被毒されるようにした。リン化合物の添加量は、40時間の耐久中に、リン元素に換算して50mgのリン元素が、排ガス浄化用触媒に付着するように設定した。なお、シリンダー型のコンバータ内にテストピースを10個入れて同時に耐久処理を行った。

3-3) 50%浄化温度の測定

リッチガスとリーンガスを1秒ごとに切り替えながら、この変動モデルガスを20℃／分の割合で上昇させつつ、耐久試験後の実施例1、2および比較例1、2の排ガス浄化用触媒に供給し、排ガス中のHC、CO、NO_xのそれぞれが50%浄化されときの温度を50%浄化温度として計測した。その結果を表2に示す。

空間速度（SV）は35000/h、A／F値は14.6±0.5（0.5 Hz）となるように設定した。

リッチガスとリーンガスの組成は下記の通りである。

	CO	H ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	O ₂	NO _x	CO ₂
リッチガス	22000	7333	500	133	6700	1700	80000
リーンガス	7000	2333	500	133	16700	1700	80000

（単位はすべてppm）

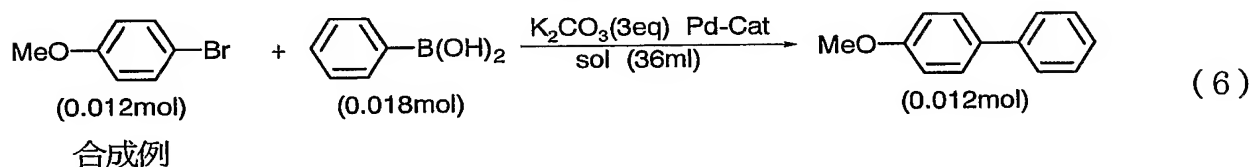
表 2

	触媒	調製		50%浄化温度(°C)		
		繰り返し回数	Pd固溶率(%)	HC	CO	NOx
実施例1	$\text{La}_{1.02}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\sigma}$	1 回目	93	290	277	272
		2 回目	92	291	277	274
		3 回目	96	289	274	270
実施例2	$\text{La}_{1.05}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\sigma}$	1 回目	92	298	264	271
		2 回目	90	299	268	273
		3 回目	91	298	264	273
比較例1	$\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	1 回目	95	289	275	271
		2 回目	67	321	308	300
		3 回目	43	357	331	349
比較例2	$\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	1 回目	85	309	271	280
		2 回目	37	381	307	342
		3 回目	59	335	301	306

4) スズキカップリング反応による4-メトキシビフェニルの合成例

実施例1、2および比較例1、2で得られた3回分の粉末(Pd含有ペロブスカイト型複合酸化物)を合成反応触媒として用いて、下記一般式(6)で示されるように、4-ブ

5 ロモアニソールとフェニルボロン酸とを反応させた。



4-ブロモアニソール 2.24 g (0.012モル)

10 フェニルボロン酸 2.19 g (0.018モル)

炭酸カリウム 4.98 g (0.036モル)

を、100 mL容量の丸底フラスコに加え、溶剤として純水および2-メトキシ-1-ブ
ロパノールを各18 mL加え、攪拌溶解した。この溶液に、実施例1、2および比較例1
、2で得られたPd含有ペロブスカイト型複合酸化物 6×10^{-5} モル(Pdとして $3 \times$
15 10^{-6} モル、すなわち、4-ブロモアニソールに対しPdとして0.025モル%に相当
)を添加して、マントルヒーターで加温し、100°Cで10時間加熱還流した。

反応終了後、冷却して、トルエン20 mLを加えて、生成物を溶解した後、吸引ろ過に
より不溶解物を除去して、溶剤を留去すると白色固形物が析出した。この白色固形物にト
ルエン20 mLと純水20 mLを加えて白色固形物を溶解後、分液ロートに移し、下層の

水層を分液し、さらに純水 20 mL を加えて水洗し、分液した。次いで、硫酸ナトリウム 5 g を加えて、よく振り混ぜて、脱水乾燥した後、不溶解物をろ過して除き、ろ液より溶剤を留去すると、目的の 4-メトキシビフェニルが白色結晶として得られた。重量を測定して、粗収率を算出すると 102～112% であった。その後、トルエン 20 mL を加えて、攪拌溶解し、ガスクロマトグラフィーにより変換率を求めた。

変換率 (%) = 4-メトキシビフェニル / 4-ブロモアニソール + 4-メトキシビフェニル
(予め 4-メトキシビフェニルと 4-ブロモアニソールのトルエン溶液を個別に測定して相対感度を求め補正した。)

これらの結果を表 3 に示す。

10 表 3

	触媒	調製			変換率(%)
		調製法	繰り返し回数	Pd 固溶率(%)	
実施例 1	$\text{La}_{1.02}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\sigma}$	アルコキシド	1 回目	93	88.3
			2 回目	92	87.8
			3 回目	96	91.1
実施例 2	$\text{La}_{1.05}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3+\sigma}$	アルコキシド	1 回目	92	90.6
			2 回目	90	87.1
			3 回目	91	88.8
比較例 1	$\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	アルコキシド	1 回目	95	87.2
			2 回目	67	67.5
			3 回目	43	41.1
比較例 2	$\text{La}_{1.00}\text{Fe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$	共沈	1 回目	85	80.8
			2 回目	37	38.1
			3 回目	59	57.2

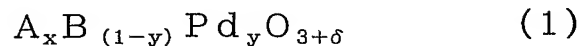
なお、上記の説明は、本発明の例示の実施形態および実施例として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかかな本発明の変形例は、後記の特許請求の範囲に含まれるものである。

15 産業上の利用可能性

本発明のペロブスカイト型複合酸化物は、Pd を触媒として使用する分野において、広く用いることができ、有機合成のカップリング反応触媒、還元反応触媒、水素化触媒、水素化分解触媒、あるいは、自動車用の排ガス浄化用触媒などの内燃機関の排ガス浄化用触媒として、好適に用いることができる。

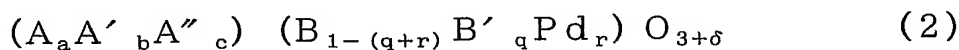
請 求 の 範 囲

1. 下記一般式(1)で示されることを特徴とする、ペロブスカイト型複合酸化物。



(式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、遷移元素(希土類元素およびPdを除く。)、AlおよびSiから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xは、 $1 < x$ の原子割合を示し、yは、 $0 < y \leq 0.5$ の原子割合を示し、 δ は、酸素過剰分を示す。)

2. 下記一般式(2)で示されることを特徴とする、ペロブスカイト型複合酸化物。



10 (式中、Aは、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'は、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素(La、Nd、Y、Ce、Pr、Tbを除く。)を示し、A''は、Ce、Pr、Tbから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、Mn、Fe、Co、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、B'は、遷移元素(希土類元素、Mn、Fe、Co、Al、Pdを除く。)およびSiから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。また、
aは、 $0.5 < a \leq 1.3$ の数値範囲の原子割合を示し、bは、 $0 \leq b < 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、a+bは、 $1 < a+b \leq 1.3$ の数値範囲の原子割合を示し、cは、 $0 \leq c \leq 0.2$ の数値範囲の原子割合を示し、qは、 $0 \leq q < 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、rは、 $0 < r \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、 δ は、酸素過剰分を示す。)

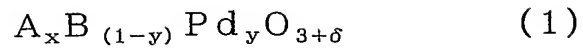
3. 前記一般式(2)において、b、c、qの少なくともいずれかが、0であることを特徴とする、請求項2に記載のペロブスカイト型複合酸化物。

4. 請求項1～3のいずれかに記載のペロブスカイト型複合酸化物を含んでいることを特徴とする、触媒組成物。

25 5. 排ガス浄化用触媒であることを特徴とする、請求項4に記載の触媒組成物。

6. 有機合成のカップリング反応触媒であることを特徴とする、請求項4に記載の触媒組成物。

7. 下記一般式(1)で示されるペロブスカイト型複合酸化物の各原子割合に基づいて、原料を処方することを特徴とする、ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。



(式中、Aは、希土類元素およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、遷移元素(希土類元素およびPdを除く。)、AlおよびSiから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xは、 $1 < x$ の原子割合を示し、yは、 $0 < y \leq 0.5$ の

5 原子割合を示し、 δ は、酸素過剰分を示す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01G55/00, B01D53/94, B01J23/656, 23/89, F01N3/10//C01F17/00,
C01G45/00, 49/00, 51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01G55/00, B01D53/94, B01J23/656, 23/89, F01N3/10//C01F17/00,
C01G45/00, 49/00, 51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-43217 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 12 February, 2004 (12.02.04), Claims; examples & WO 2004/005194 A1	1-7
A	JP 6-100319 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 12 April, 1994 (12.04.94), Claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 8-217461 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.96), Claims; examples (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May, 2005 (23.05.05)

Date of mailing of the international search report

07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01G55/00, B01D53/94, B01J23/656, 23/89, F01N3/10 // C01F17/00, C01G45/00, 49/00, 51/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01G55/00, B01D53/94, B01J23/656, 23/89, F01N3/10 // C01F17/00, C01G45/00, 49/00, 51/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-43217 A (ダイハツ工業株式会社) 2004. 02. 12, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2004/005194 A1	1-7
A	JP 6-100319 A (株式会社豊田中央研究所) 1994. 04. 12, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 8-217461 A (ダイハツ工業株式会社) 1996. 08. 27, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 05. 2005

国際調査報告の発送日

07. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

4G

9343

大工原 大二

電話番号 03-3581-1101 内線 3416